

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-344520

(P2000-344520A)

(43) 公開日 平成12年12月12日 (2000. 12. 12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 1 G 23/00

識別記号

F I

C 0 1 G 23/00

テームコード (参考)

C 4 G 0 4 7

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-158086

(22) 出願日 平成11年6月4日 (1999. 6. 4)

(71) 出願人 000206901

大塚化学株式会社

大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

(72) 発明者 松永 治恵

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(72) 発明者 鈴江 正義

徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化

学株式会社徳島研究所内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

Fターム (参考) 4G047 CA04 CA06 CA07 CA10 CB04

CC03 CD01

(54) 【発明の名称】 薄片状チタン酸塩の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 粒度の揃った数 $\mu\text{m}$ オーダーの薄片状チタン酸塩を製造する。

【解決手段】 一般式  $A_x M_y \square_z \text{Ti}_{1-x-y-z} \text{O}_n$  (式中、A及びMは互いに異なる価数1~3の金属を示し、 $\square$ はTiの欠陥部位を示し、x、y、及びzは、それぞれ  $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y + z < 1.0$  を満たす正の数値である。) で示される薄片状チタン酸塩を製造する方法であり、金属A、M、及びTiの酸化物または加熱により該酸化物となる化合物を原料とし、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物もしくは硫酸塩をフラックスとして、フラックス/原料の重量比が0.1~2.0となるように混合した混合物を700~1200℃で加熱焼成することを特徴としている。

実施例1



50 μm

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $A_x M_y \square_z Ti_{1-(x+y+z)} O_4$

（式中、A及びMは互いに異なる価数1～3の金属を示し、 $\square$ はTiの欠陥部位を示し、x、y、及びzは、それぞれ  $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y + z < 1.0$  を満たす正の数値である。）で示される薄片状チタン酸塩を製造する方法であって、

金属A、M、及びTiの酸化物または加熱により該酸化物となる化合物を原料とし、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物もしくは硫酸塩をフラックスとして、フラックス／原料の重量比が0.1～2.0となるように混合した混合物を700～1200℃で加熱焼成することを特徴とする薄片状チタン酸塩の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂充填剤、塗料充填剤、陽イオン交換体、イオン伝導体、触媒、摺動剤等として用いることができる薄片状チタン酸塩の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 軽薄・短小化が求められている近年の複合材料においては、耐熱性及び機械的強度の向上を目的として、無機繊維、ウイスキー、マイカ等の板状フィラー等を、樹脂充填剤、塗料充填剤等として使用する試みが提案されている。しかしながら、繊維状物は、その形状の特異性から異方性の発現が大きく、例えば樹脂複合材として使用した場合、熱収縮及び熱膨張において大きな異方性が発現されるという問題がある。また板状物の場合、上記繊維状物のような極端な異方性の問題は発現しないが、一般に原料が天然鉱物であるので、含有不純物量、形状及び粒度のばらつき等において問題があった。

【0003】 板状のチタン酸塩を合成する方法としては、特開平5-221795号公報において、モリブデン酸アルカリ金属塩をフラックスとして用い、このフラックス中で原料化合物を加熱溶融した後、徐冷することにより板状の単結晶を析出させる製造方法が開示されている。この方法によれば、徐冷することが結晶成長の必須要件であるので、製造に長時間を要するという問題があった。また、該公報に記載された実施例からも明らかなように、この製造方法により得られる板状単結晶は数mmオーダーの比較的大きな板状物である。

【0004】 また、特許第2656778号においては、層状チタン酸の層間にシリカなどの酸化物を柱としてインターカレートした層状金属酸化物が開示されているが、ここで合成されるチタン酸化合物は、該チタン酸化合物を構成する金属元素の酸化物、炭酸塩、または硝酸塩を共に融解することにより、固相反応で多結晶体とし、これを粉砕することにより製造されている。従っ

て、その形状及び粒度においてばらつき等を有するものであった。

【0005】 本発明の目的は、形状及び粒度のばらつきが少ない薄片状チタン酸塩を、簡易な製造工程で経済的に製造することができる製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、一般式  $A_x M_y \square_z Ti_{1-(x+y+z)} O_4$ （式中、A及びMは互いに異なる価数1～3の金属を示し、 $\square$ はTiの欠陥部位を示し、x、y、及びzは、それぞれ  $0 < x < 1.0$ 、 $0 < y + z < 1.0$  を満たす正の数値である。）で示される薄片状チタン酸塩を製造する方法であり、金属A、M及びTiの酸化物または加熱により該酸化物となる化合物を原料とし、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物もしくは硫酸塩をフラックスとして、フラックス／原料の重量比が0.2～1.3となるように混合した混合物を700～1200℃で加熱焼成することを特徴としている。

【0007】 上記一般式におけるAは、価数1～3の金属であり、好ましくは、K、Rb、及びCsから選ばれる少なくとも1種である。上記一般式におけるMは、金属Aと異なる価数1～3の金属であり、好ましくは、Li、Zn、Cu、Fe、Al、Ga、Mn、及びNiから選ばれる少なくとも1種である。

【0008】 上記一般式におけるxは、金属Aの組成比を示し、 $0 < x < 1.0$  を満足する数値である。上記一般式におけるy及びzは、金属Mの組成比及び欠陥部位を示す $\square$ の組成比を示し、 $0 < y + z < 1.0$  を満足する正の値である。

【0009】 上記一般式から明らかなように、金属Mは、 $TiO_4$ 八面体の結晶構造中のTiの一部と置換する。また、 $TiO_4$ 八面体の結晶構造中のTiの一部が空サイトとなり、欠陥部位となる。本発明において製造されるチタン酸は、このように金属Mまたは $\square$ がTiの原子位置に存在することによって、 $TiO_4$ 八面体ブロックの連鎖がより長くなり、広い平面の酸化物層を形成するため、得られる結晶形体が薄片状になると考えられる。

【0010】 本発明においては、上記一般式で示される薄片状チタン酸塩を製造するための原料として、金属A、M、及びTiの酸化物または加熱により該酸化物となる化合物を用いる。金属A及びMの原料としては、その酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、その他加熱して酸化物となる化合物が用いられる。また、これらの複合酸化物であってもよい。Tiの原料としては、酸化チタンの他、水酸化チタン、有機チタン化合物、チタン酸塩化合物から調製されたチタン酸等のように加熱により酸化チタンとなるものを用いることができる。

【0011】 本発明においては、上記原料とフラックス

とを混合し、これを加熱焼成することにより薄片状チタン酸塩を製造する。フラックスとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属のハロゲン化物もしくは硫酸塩が用いられる。アルカリ金属及びアルカリ土類金属として、具体的には、K、Na、Li、Cs、Rb、Mg、Ba、Sr、Caが挙げられる。フラックスと原料の混合物は700～1200℃で加熱焼成されるので、フラックスとしては、1200℃以下の融点を有するものが用いられる。生成結晶の粒度制御及びコストの面からは、特にKClが好ましく使用できる。

【0012】フラックスと原料との配合割合は、フラックス／原料の重量比で、0.1～2.0である。フラックス成分が多すぎると、生産効率が悪くなり経済的でない。また原料が多すぎる場合には、得られる薄片状結晶の厚みが増し、形状も歪み、粒度も不揃いとなり、結晶同士の融着凝集が生じる傾向にある。さらに好ましい配合割合は、0.2～1.5である。

【0013】原料とフラックスとの混合方法は、均一に混合できる方法であればよく、湿式及び乾式の何れの方法も採用することができる。湿式混合方法としては、例えば原料及びフラックスを所定の組成比で水系または有機系溶媒中に分散した後、スプレードライ等の方法で、原料とフラックスの混合物の状態を調製する方法が挙げられる。また、乾式混合方法としては、乳鉢、ボールミル、ミキサー、ピンミル（自由粉碎機）などで混合する方法が挙げられる。

【0014】原料とフラックスの混合物は、700～1200℃の範囲内の温度で加熱焼成される。焼成温度が700℃未満であると、目的とする薄片状チタン酸塩を生成する反応が起こらず、1200℃を超えると、フラックスの蒸散が激しくなり、得られる結晶の形状が均一でなくなる。反応終了後徐冷してもよいが、本発明の製造方法では、このような徐冷は薄片状チタン酸塩を得るための必須要件ではない。より好ましい焼成温度は800～1050℃の範囲内である。

【0015】本発明の製造方法における結晶成長機構の詳細については明らかでないが、以下のように推測される。すなわち、反応生成物である結晶成分がフラックス中に溶解し、フラックスの蒸散により生じる過飽和状態によって結晶成分が析出し成長するものと考えられる。従って、フラックスの蒸散速度と過飽和による結晶析出速度のバランスが良好な温度条件において、薄片状チタン酸塩を製造できると考えられる。

【0016】反応終了後、フラックス中の反応生成物を、水または酸やアルカリ水溶液に浸し、フラックス成分を溶解させる。必要に応じて、この際に加温してもよい。次に、濾別により結晶を分離し、水洗し乾燥した

後、上記一般式で示される組成の薄片状チタン酸塩を得ることができる。

【0017】反応終了後酸性水溶液中に浸す場合には、得られた結晶中の金属カチオンAと、プロトンH<sup>+</sup>またはオキソニウムH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>イオンとの交換反応が生じる場合がある。さらに、同時に金属MがTiO<sub>2</sub>八面体ブロックの結晶構造から抽出される場合がある。このような場合には、TiO<sub>2</sub>八面体ブロックの連鎖においてTi原子の欠陥部位が生じると考えられる。

10 【0018】本発明によれば、薄片状のチタン酸塩を製造することができる。得られる薄片状チタン酸塩の一般的な粒子形状としては、平均長径1～100μm、平均短径0.5～100μm、平均厚み0.1～10μmが挙げられる。これらの寸法は、走査型電子顕微鏡による観察で測定することができる。また、レーザー回折式粒度分布計により測定される平均粒径と、走査型電子顕微鏡により測定される平均厚みとの比（平均粒径／平均厚み）としては5～100の値が挙げられる。

20 【0019】本発明で製造される薄片状チタン酸塩は、レピドクロサイト類似構造を有するものである。

【0020】

【実施例】（実施例1）LiNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>を、K：0.8、Li：0.27、Ti：1.73、O：4の化学量論比（モル比）となるような配合割合で混合して原料とし、さらに、フラックスとしてのKClを、重量比（フラックス／原料）が0.7となるように配合して混合物とし、この混合物をアルミナ乳鉢にて十分に混合した。この混合粉末を白金ルツボ中に充填し、電気炉内において、3時間かけて室温から焼成温度である1000℃まで昇温し、1000℃で6時間保持し焼成した。次に、炉内で1時間で500℃に、さらに1時間で300℃以下に冷却した後、電気炉から取り出し、自然放冷した。得られた生成物を水に浸漬し、フラックスを溶解させ、結晶を濾別分離し、水洗後に乾燥し、光沢のある結晶粉末を得た。

30 【0021】得られた結晶粉末を走査型電子顕微鏡により観察したところ、平均長径30μm、平均短径15μm、平均厚み2μmの薄片状結晶であった。化学分析の結果、原料の仕込みモル比に相当する化学組成の化合物であった。

【0022】（実施例2～11）原料及び原料の混合モル比、フラックス及び原料との重量比、焼成温度及び時間を、表1に示す通りとし、その他は実施例1と同様にしてチタン酸塩を得た。得られたチタン酸塩粉末の平均長径、平均短径、平均厚み及び組成を表1に示す。

【0023】

【表1】

実施例 No.	原料 (モル比)	フラックス (フラックス/原料)	焼成温度 (°C)	焼成時間 (hrs)	平均長さ ( $\mu\text{m}$ )	平均短径 ( $\mu\text{m}$ )	平均厚み ( $\mu\text{m}$ )	組成
2	$\text{KNO}_3/\text{LiNO}_3/\text{TiO}_2$ (0.8)/(0.27)/(1.73)	KCl (0.7)	900	6	10	8	0.5	$\text{K}_{0.4}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$
3	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ (0.4)/(0.14)/(1.73)	KCl (1.0)	1100	3	50	30	3	$\text{K}_{0.4}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$
4	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ (0.40)/(0.14)/(1.73)	$\text{KCl}/\text{K}_2\text{SO}_4$ (0.5)/(0.5)	1000	6	20	10	1	$\text{K}_{0.4}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$
5	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ (0.4)/(0.14)/(1.73)	$\text{K}_2\text{SO}_4$ (0.8)	1200	6	60	35	4	$\text{K}_{0.4}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$
6	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MgO}/\text{TiO}_2$ (0.4)/(0.4)/(1.6)	KCl (0.5)	1000	6	20	8	1	$\text{K}_{0.4}\text{Mg}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$
7	$\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ (0.23)/(0.58)/(1.42)	KCl (1.0)	1000	5	15	5	0.5	$\text{K}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.42}\text{O}_4$
8	$\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{MgO}/\text{TiO}_2$ (0.35)/(0.35)/(1.65)	CsCl (0.7)	800	6	5	3	0.2	$\text{Cs}_{0.7}\text{Mg}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$
9	$\text{KNO}_3/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ (0.7)/(0.4)/(1.6)	$\text{K}_2\text{SO}_4$ (1.0)	1100	6	40	20	2	$\text{K}_{0.7}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$
10	$\text{KNO}_3/\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ (0.8)/(0.4)/(1.6)	KCl (0.8)	1050	6	25	10	0.5	$\text{K}_{0.8}\text{Ni}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$
11	$\text{Cs}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$ (0.5)/(2.8)	CsCl (0.5)	800	6	5	5	0.1	$\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$

【0024】実施例1～3で得られた薄片状チタン酸塩粉末のレーザー回折式粒度分布計による粒度分布チャートを図1～図3に示す。実施例1～3のメジアン径は、それぞれ27 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 、36 $\mu\text{m}$ であった。また、走査型電子顕微鏡により測定した実施例1～3の平均厚みは、それぞれ0.5 $\mu\text{m}$ 、0.3 $\mu\text{m}$ 、0.7 $\mu\text{m}$ であった。

【0025】図4は、実施例1で得られた薄片状チタン酸塩粉末のX線回折チャートである。このX線回折チャートから、得られたチタン酸塩結晶がレピドクロサイト類似構造を有することがわかる。

【0026】図5～図7は実施例1～3で得られた薄片状チタン酸塩粉末の電子顕微鏡写真である。これらの写真から明らかなように、本発明により得られたチタン酸塩粉末は、粒度の揃った薄片状チタン酸塩粉末である。

【0027】（比較例1）実施例1において、フラックスのKClを加えないこと以外は、実施例1と同様にして白色粉末を得た。

【0028】図8は、得られた粉末の走査型電子顕微鏡写真である。図8から明らかなように、得られた粉末は薄片状ではなく、直径が10～100 $\mu\text{m}$ の塊状粒子であった。

【0029】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、粒度の揃った数 $\mu\text{m}$ オーダーの薄片状チタン酸塩を簡易な製造工程で経済的にかつ効率良く製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた薄片状チタン酸塩粉末の粒度分布チャート。

【図2】実施例2で得られた薄片状チタン酸塩粉末の粒

度分布チャート。

【図3】実施例3で得られた薄片状チタン酸塩粉末の粒度分布チャート。

【図4】実施例1で得られた薄片状チタン酸塩粉末のX線回折チャート。

【図5】実施例1で得られた薄片状チタン酸塩粉末の走査型電子顕微鏡写真。

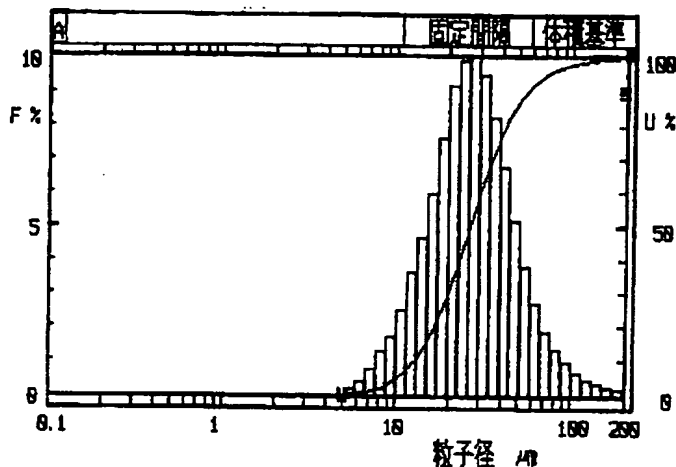
【図6】実施例2で得られた薄片状チタン酸塩粉末の走査型電子顕微鏡写真。

【図7】実施例3で得られた薄片状チタン酸塩粉末の走査型電子顕微鏡写真。

【図8】比較例1で得られた薄片状チタン酸塩粉末の走査型電子顕微鏡写真。

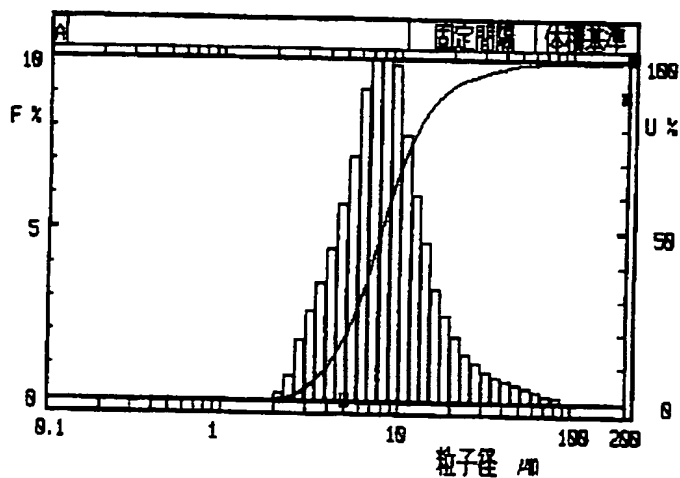
【図1】

実施例1



【図2】

実施例2



【図5】

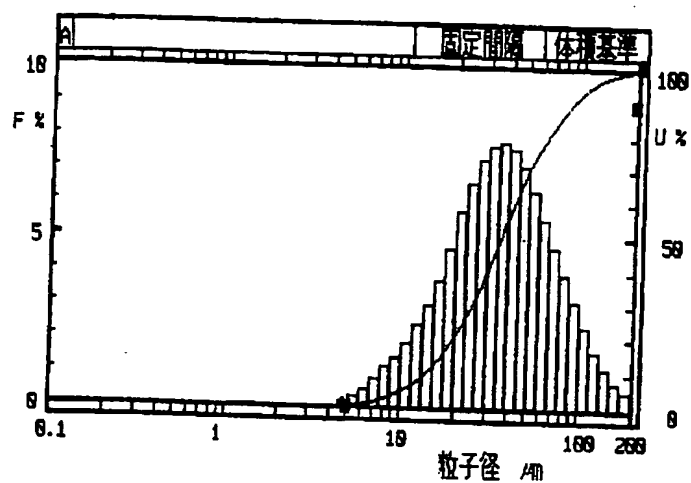
実施例1



50 μm

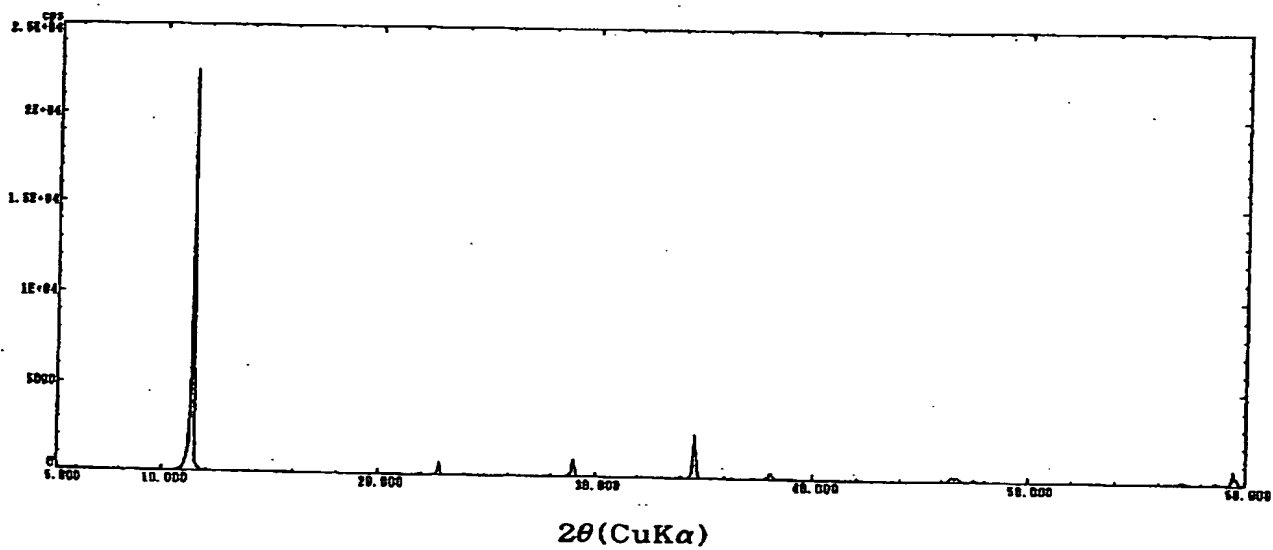
【図3】

## 実施例3



【図4】

## 実施例1



【図6】

実施例2



↔  
10 $\mu$ m

【図7】

実施例3



↔  
50 $\mu$ m

【図8】

比較例1



↔  
10 $\mu$ m

## 【手続補正書】

【提出日】平成12年2月9日(2000. 2. 9)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】上記一般式におけるAは、価数1～3の金属であり、好ましくは、K、Rb、及びCsから選ばれる少なくとも1種である。上記一般式におけるMは、金属Aと異なる価数1～3の金属であり、好ましくは、Li、Mg、Zn、Cu、Fe、Al、Ga、Mn、及びNiから選ばれる少なくとも1種である。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**